

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-117309

(43)Date of publication of application : 14.05.1993

(51)Int.Cl.

C08F 2/44

C08F220/18

C08J 9/06

(21)Application number : 04-092421

(71)Applicant : ILLINOIS TOOL WORKS INC <ITW>

(22)Date of filing : 19.03.1992

(72)Inventor : GOSIEWSKI DONALD E

BRIGGS PAUL C

(30)Priority

Priority number : 91 672961 Priority date : 21.03.1991 Priority country : US

## (54) PRODUCTION OF FOAMABLE RESIN COMPOSITION AND FORMED RESIN

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a polymer component having a methacrylate ester monomer, a thermoplastic polymer soluble in this monomer, a free radical generating a catalyst and a foaming means and useful for a sound and temp. insulating material, sponge or a packing material.

**CONSTITUTION:** The foamable reactive resin compsn. useful for an insulating material to both of a sound and temp., a pad or mattress of furniture as sponge, a packing material or a resin article as an adhesive is obtained by compounding about 40-90 wt.% of a monomer composed of a methacrylate monomer (A) wherein an ester group is 1-12C alkyl group, a cycloalkyl group or an alkoxy group (e.g. methyl methacrylate, etc.), about 10-60 wt.% of a polymer (B) such as a thermoplastic polymer soluble in the monomer of the component A (e.g. styrene/butadiene branched copolymer, etc.), a free radical generating a catalyst (C) (e.g. benzoyl peroxide, etc.), and a foaming means (e.g. sodium bicarbonate, etc.), (D).

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	M C S	7442-4 J		
220/18	M M C	7242-4 J		
C 0 8 J 9/06	C E Q	8927-4 F		

審査請求 有 請求項の数33(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平4-92421  
 (22)出願日 平成4年(1992)3月19日  
 (31)優先権主張番号 07/672,961  
 (32)優先日 1991年3月21日  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591033250  
 イリノイ ツール ワークス インコーポ  
 レイテッド  
 アメリカ合衆国 イリノイ州 グレンビュ  
 ウ ウエスト レーク アベニュウ 3600  
 (72)発明者 ドナルド イー. ゴシユースキー  
 アメリカ合衆国 マサチューセツ州 ビ  
 ーボディー コブ アベニュー 11  
 (72)発明者 ポール シー. ブリッグス  
 アメリカ合衆国 マサチューセツ州 ビ  
 ンバー ソロー サークル 7  
 (74)代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

(54)【発明の名称】発泡されるアクリル重合体成分

(57)【要約】

【目的】発泡又は海綿状アクリレート基重合体を提供する。

【構成】炭素数1~12のアルキル、シクロアルキル、アルコキシ基とメタアクリレートとのエステルであるモノマーとモノマーに溶解する熱可塑性ポリマーとの混合物、遊離基製造用触媒及び発泡剤より発泡性アクリル重合体を製造する方法、及び同方法により製造された発泡性アクリル重合体。

### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 約 40 重量%から約 90 重量%の単量体と、重合体の約 10 重量%から約 60 重量%の重合体との混合物と、触媒を生じる遊離基と、発泡手段とを有し、前記重合体が、 $1\text{から約 }1.2\text{までの}\text{炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基であるメタクリル酸塩ニステル単量体であり、重合体が、該単量体に可溶の熱可塑性重合体であり、前記重量%が、該単量体及び重合体の重量に基づく成分である発泡反応性樹脂成分。$

【請求項 2】 前記単量体が、少なくとも約 50 重量%のメタクリル酸メチルである請求項 1 に記載の成分。

【請求項 3】 前記単量体の重量の約 10 重量%までが、エチレンに不飽和の重合可能な酸である請求項 2 に記載の成分。

【請求項 4】 前記酸が、メタクリル酸である請求項 3 に記載の成分。

【請求項 5】 前記単量体重量の約 10 重量%までが、分子当たり少なくとも 2 つの重合可能でエチレンに不飽和の基を有する多官能性単量体である請求項 2 に記載の成分。

【請求項 6】 前記多官能性単量体が、2 から 6 までのエチレンに不飽和の基を含む請求項 5 に記載の成分。

【請求項 7】 前記重合体が、エラストマ状重合体である請求項 1 に記載の成分。

【請求項 8】 前記重合体が、熱可塑性エラストマである請求項 7 に記載の成分。

【請求項 9】 前記熱可塑性エラストマが、ステレン、ジェンブロック共重合体である請求項 8 に記載の成分。

【請求項 10】 前記重合体が、溶液の重量に基づき約 10 重量%から約 60 重量%までの重合体の単量体と重合体の溶液を形成する様に前記単量体に溶解可能である請求項 1 に記載の成分。

【請求項 11】 前記重合体の約 25 重量%までが、前記単量体で膨脹するが該単量体に溶解しないコア、シェルグラフト共重合体である請求項 1 に記載の成分。

【請求項 12】 前記コア、シェル重合体が、約 10 重量%から約 20 重量%までの量で存在する請求項 11 に記載の成分。

【請求項 13】 前記発泡手段が、2 つ又はそれ以上の構成要素を一緒に混合する際の化学反応又は熱によって活性化される化学的発泡剤、低沸点液体又は気体である請求項 1 に記載の成分。

【請求項 14】 充分な発泡剤が、重合され発泡される成分を得る場に使用され、該発泡される成分の密度が、約 0.25 g / c.c. から重合の以前の該成分の密度の近くまでである請求項 13 に記載の成分。

【請求項 15】 発泡樹脂成分を調整する方法において、

a) 単量体中の重合体の溶液を形成し、該単量体が、メ

タクリル酸塩エステルであり、該エステル基が、1 から約 1.2 までの炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基であり、前記重合体が、該単量体に可溶の熱可塑性重合体であり、

b) 触媒を生じる遊離基と、発泡手段とを前記単量体中重合体の溶液に添加し、

c) 相伴う様に前記単量体を重合して前記樹脂状重合体成分を発泡する様に触媒を生じる遊離基と、該発泡手段とを活性化する手順を備える方法。

【請求項 16】 前記単量体が、少なくとも約 50 重量%のメタクリル酸メチルである請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】 前記単量体の重量の約 10 重量%までが、エチレンに不飽和の重合可能な酸である請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】 前記酸が、メタクリル酸である請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】 前記単量体の重量の約 10 重量%までが、分子当たり少なくとも 2 つの重合可能でエチレンに不飽和の基を含む多官能性単量体である請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】 前記多官能性単量体が、2 から 6 までのエチレンに不飽和の基を含む請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 前記重合体が、エラストマ状重合体である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 22】 前記重合体が、熱可塑性エラストマである請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】 前記熱可塑性エラストマが、ステレン、ジェンブロック共重合体である請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】 前記重合体が、単量体及び重合体の約 10 重量%から約 60 重量%までの範囲まで前記単量体に可溶である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 25】 前記重合体の約 2.5 重量%までが、前記単量体で膨脹するが該単量体に溶解しないコア、シェルグラフト共重合体である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 26】 前記コア、シェル重合体が、約 10 重量%から約 20 重量%までの量で存在する請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】 前記発泡剤が、減圧によって活性化される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 28】 触媒を生じる前記遊離基と、前記発泡剤とが、熱によって活性化される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 29】 触媒を生じる前記遊離基が、反応開始剤との接触によって活性化される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 30】 触媒を前記遊離基が、反応開始剤及び助触媒との接触によって活性化される請求項 29 に記載

の方法。

【請求項 3 1】 前記発泡剤が、多直部分発泡剤である請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 3 2】 前記多直部分発泡剤が、金属炭素塩又は金属重炭酸塩及び酸である請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】 前記多直部分発泡剤が、ホウ素水素化ナトリウム及び水である請求項 3 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、発泡ないし多孔性の重合体成分の技術分野に向けられる。

【0 0 0 2】

【発明の背景】 発泡ないし多孔性の重合体は、多年にわたり広く種々な用途に営利的に受け入れられた。発泡ないし多孔性の重合体ないし樹脂は、その質量の全体にわたって配置される多数の小空洞の存在によってその見掛けの密度がかなり低減される樹脂として定義される。多孔性の樹脂ないし重合体、発泡の樹脂ないし重合体、膨張される樹脂ないし重合体及び樹脂ないし重合体の発泡体と言う用語は、固体が連続的で成る重合体ないしゴムからなる二相の気体、固体系統を表すものとして使用される。

【0 0 0 3】 多数の工業用発泡成分に使用される重合体は、アセチルセルロース、エポキシ樹脂、ステレン/ポリエチル樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、シリコン、尿素ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン、ラテックス発泡ゴム、天然ゴム、合成エラストマ、ポリ(塩化ビニール)、エポナイド、及びポリ四塩化エチレンである。発泡重合体は、音及び温度の双方の絶縁と、スponジとしての家具のパッド及びマットレスと、パッキング材料と、接着剤等としての樹脂物品とに使用される。

【0 0 0 4】 ポリウレタンは、ポリウレタンを製造するのに使用されるイソシアネートが環境問題を呈示するが、発泡樹脂の用途に広く使用される。ポリウレタンは、基層に対するポリウレタンの接着が接着を向上又は維持するために大抵の場合にプライマーを必要とするところにより発泡接着性成分に限られた用途を有する。

【0 0 0 5】 エポキシ樹脂発泡体は、現場発泡の調合物が使用される際に重要な良好な接着強さと、低い水吸収と、良好な寸法上の安定性と、良好な熱抵抗と、一般に良好な化学的抵抗によって特徴づけられる。剛性及び半剛性的エポキシ発泡体の特性は、ポリウレタン調合物に比較可能である。しかしながら、大抵の営利的な用途に対して適切な特性を有する低コスト発泡体が入手可能であると、エラストマ状エポキシ系を得ることの困難さとのため、エポキシ樹脂発泡体は、幾分特別な用途に使用される。

【0 0 0 6】 アクリル樹脂は、ホットメルト熱可塑性接着剤系に使用される。ホットメルト熱可塑性接着剤は、

溶融状態で付着されて固体状態に冷却されると接合部を形成する溶剤無し接着剤として定義される。発泡ホットメルト接着剤を製造する方法は、米国特許第 4, 1 5 6, 7 5 4 号に記載されている。この方法は、熱可塑性樹脂、例えばポリメタクリル酸メチル又はポリエチルアクリレートを溶融し、圧力下で溶融重合体内にガスを溶解し、発泡体を形成するためにガスが解放される様に低圧下で溶融物を分離し、発泡体からガスを押出して基層との結合部を形成する様に 2 つの基層の間の高圧発泡体を圧縮することを含む。

【0 0 0 7】 本発明の背景の米国特許第 4, 5 3 0, 8 0 6 号では、発泡樹脂を製造する 2 つの工程が論議されている。一工程では、単量体と、発泡剤とを含有する発泡成分は、單一段階の工程で重合されて発泡される。

【0 0 0 8】 他の工程は、単量体を含有する成分と、発泡剤とを含む二段階の工程である。この工程の第 1 段階では、発泡剤を活性化することなく単量体が重合される。第 2 段階では、重合体が塑性又は液体の状態に加熱され、発泡剤が活性化され、発泡樹脂が形成される。

【0 0 0 9】 米国特許第 4, 5 3 0, 8 0 6 号は、  
(a) メタクリル酸メチルと、可塑化単量体と、重合触媒と、重合温度で活性化されない発泡剤とを混合し、  
(b) 単量体を重合し、(c) 重合体を軟化して発泡剤を活性化する様に重合体を加熱し、これにより、発泡物品を形成することを含む発泡メタクリル酸メチルの物品を製造する工程に向けられている。

【0 0 1 0】 米国特許第 3, 8 1 3, 4 6 2 号では、アクリル重合体の剛性発泡体は、室温でアルファクロロアクリル酸を重合した後、分解によって内部発泡剤を発生する様に重合体を加熱することによって調整される。

【0 0 1 1】 米国特許第 3, 8 0 4, 6 8 4 号は、重合体、例えばポリメタクリル酸メチル及び発泡剤の押出しを含む発泡樹脂の形成を示している。

【0 0 1 2】 米国特許第 3, 6 7 3, 1 2 6 号では、単量体、例えばメタクリル酸メチルは、重合され、新しく形成される重合体は、発泡剤を混合され、該混合物は、押出されて発泡される。

【0 0 1 3】 米国特許第 3, 4 7 0, 2 7 7 号は、重合体、例えばポリメタクリル酸メチルのシートを揮発性液体に浸漬し、該シートを引張り、発泡製品を形成する様に該シートを加熱することによって多孔性樹脂製品を製造する工程を記載している。

【0 0 1 4】 ポリアクリレートエラストマから作られる圧縮可能な多孔性樹脂材料は、米国特許第 4, 0 0 4, 6 2 1 号に示されている。

【0 0 1 5】 ポアホール内に錨着装置を固定するに使用する発泡可能な遊離基硬化性二成分の反応可能な樹脂成分は、米国特許第 4, 9 4 4, 8 1 9 号に記載されている。示された反応可能な樹脂系は、不飽和ポリエチル樹脂及び遊離基触媒のスチレン溶液である。

【0016】雑誌クンストゥフェ (Kunststoffe) 1978年、68 (3)、141-4において、キルヒャー及びブレバーは、混合物としてのアクリル単量体と、ウレタン単量体との重合によって作られるポリウレタンと、ポリメタクリル酸メチルとの混合による発泡樹脂の調整を記載している。

【0017】強い接着結合を形成し次の使用のために再生可能である「現場発泡」の多孔性樹脂に対する必要性が存在する。

【0018】

【発明の要約】本発明は、発泡アクリレート基重合体成分に向けられる。一側面では、本発明は、重合され現場で発泡されてもよいアクリレート基成分に関する。他の側面では、本発明は、混合されるときに重合され現場で発泡する二部分の成分に関する。

【0019】本発明の成分は、アクリレートまたはメタクリル酸塩の単量体と、該単量体に溶解されるか、又は該単量体によって少なくとも膨張される重合体と、遊離基触媒と、成分を発泡する装置とからなっている。

【0020】

【発明の説明】本発明に有用な単量体は、エステル基が1から約12の炭素原子を含むアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基であるアルキルメタクリル酸エステル単量体である。該単量体の例は、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸nソブチル、メタクリル酸tブチル、メタクリル酸nブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラクリル等である。好適な単量体は、メタクリル酸メチルである。

【0021】メタクリル酸単量体に組合せて使用可能な付加的な単量体は、アルキル基が2から約12の炭素原子を含むアルキルアクリレートであり、その例は、エチルアクリレート、nブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tブチルアクリレート、2エチルヘキルアクリレート、ラウリルアクリレート等である。その他の有用な単量体は、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ステレン、ビニールトルエン等である。

【0022】好適な単量体成分は、少なくとも約50重量%のメタクリル酸アルキル、最も好ましくは少なくとも約50重量%のメタクリル酸メチルを含有し、このとき、該重量%は、合計の単量体重量に基づく。

【0023】二官能性又は多官能性のビニール、アリル、アクリレート又はメタクリル酸塩単量体又はオリゴマーは、所望により重合体を架橋するために添加されてもよい。該添加物の欠如の際、アクリレート又はメタクリル酸塩の重合体は、性質において主として熱可塑性である。架橋用単量体の添加は、添加される量に比例して或る程度の熱硬化性の特性を与える。特定の物理的又は機械的の特性と共に熱及び溶剤への耐性としての該特性は、当該技術の熟達者に周知の原理により該添加によつ

て向上されるか又は変更される。多官能性単量体は、2つ又はそれより多い重合可能なエチレンの様に不飽和の基、好ましくは2又は6のエチレン基を含むものである。該化合物の例は、エチレングリコール、ロビリエングリコール、ブタジオール、ヘキサンデジオール及びポリオキシアルキレングリコールのジアクリル酸又はメタクリル酸のエステル、ヘキサントリオール、トリメチロールエタン及びトリメチロールプロパンのジアクリル及びトリアクリル又はメタクリルのエステル、ペントエリスリトール、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル及びジビニールベンゼンのジ、トリ及びテトラのアクリル又はメタクリルのエステル、ヒドロキシ終端ウレタンプレポリマーのジアクリル又はメタクリルのエステル等である。使用されれば、多官能性単量体は、単量体の合計重量に基づき約10重量%まで含む。

【0024】エチレンの様に不飽和の遊離基の重合可能なカルボキシル酸は、メタクリル酸アルキル単量体に組合せて使用されてもよい。該酸は、一般に、1又は2のカルボキシル酸基と、3から約10までの炭素原子とを含む。該酸の例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びマレイン酸又はフマル酸のアルキル半エステルであり、このとき、アルキル基は、1~6までの炭素原子を含む。本発明に使用するのに好適な酸は、メタクリル酸である。該酸は、単量体の合計重量に基づき單から約10重量%までの量で利用される。

【0025】本発明に有用な重合体は、上述の単量体に可溶な重合体である。「単量体中重合体」の溶液を形成する該重合体は、少なくとも約5000から約1000万又はそれ以上までの分子量を持つねばならない。該分子量は、選択された単量体中の溶解度と矛盾のない値よりも大きくてはならない。本発明に使用するのに好適な重合体は、弾性重合体であるが、ステレン、アクリロニトリル、ビニールアセテート、アルキルアクリレート、例えはエチルアクリレート、メタクリル酸アルキル、例えはメタクリル酸メチル、塩化ビニール、塩化ビニリデン、及びビニールブチラールのホモポリマー及び共重合体の様な他の重合体を使用してもよい。室温においてその長さの2倍まで伸張可能で5分間保持され解放されると、同様な時間にわたってその元の長さの1.0%以内まで戻る材料として米国材料試験協会規格ASTMによって定義される弾性重合体は、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、イソブレンゴム、ニトリルブタジエンゴム、ステレンブタジエンゴム、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエンターポリマー、シリコーン、フルオロエラストマ、ポリアクリレート、ポリエーテル、例えはポリエピクロヒドリン、クロロスルファン化ポリエチレン、塩化ポリエチレン、エチレンアクリル共重合体、酸化ポリブリレン、熱可塑性エラストマ及び熱

可塑性樹脂の様な重合体を含む。

【0026】上述の弾性重合体は、一般に「可塑性」又は「非架橋」の状態で使用されるので、本発明で使用される際は事实上熱可塑性である。ほゞ非加硫形状で処理されて使用される様に意図される真の熱可塑性エラストマは、単量体中に溶解又は分散し得れば、本発明に有用である。

【0027】弾性樹脂と屢々呼ばれる熱可塑性エラストマは、熱可塑性の加工特性と加硫されたエラストマの多くの良好な特性とを併有している。

【0028】熱可塑性エラストマは、参考のためにこゝに記載するカーカオスマーの「化学技術の百科事典 (Encyclopedia of Chemistry Technology)」第3版、第8巻、第626~第638頁に詳細に記載されている。単量体中の重合体として使用するのに好適な熱可塑性エラストマは、参考のためにこゝに記載する米国特許第4, 041, 103号、第4, 242, 470号に詳細に記載されている様にスチレン、ジエンのブロック共重合体、例えばスチレン及びブタジエン又はイソブレンのブロック共重合体である。

【0029】重合体の混合物は、「単量体中の重合体」として使用されてもよい。該重合体は、溶液の重量に基づき約10重量%から約60重量%の重合体の単量体中の重合体の溶液を形成する様に単量体に溶解可能である。こゝに使用される際に、「溶液」と言う用語は、真的溶液だけではなく、通常の、又はほゞニュートンのレオロジー特性を示すコロイド状分散をも含む様に意図される。本発明において使用される重合体の量は、全成分の重量に基づき約10重量%から約60重量%、好ましくは約20重量%から約50重量%までである。

【0030】「単量体中の重合体」の重合体に組合わせて使用可能な付加的な重合体は、単量体中に懸濁するが単量体に溶解しないコア、シェルグラフト重合体である。グラフト共重合体の該「コア」ないし幹の重合体は、環境温度よりもかなり低いガラス遷移温度を有している。該幹の重合体にグラフトされる「シェル」重合体は、環境温度よりもかなり高いガラス遷移温度を有している。環境温度は、該成分が使用される温度範囲として定義される。

【0031】有用なコア、シェルグラフト共重合体の例は、スチレン、アクリロニトリル又はメタクリル酸メチルのような「硬質」の単量体がブタジエン又はエチレニアクリレートの様な「軟質ないし弾性」の単量体の重合体から作られるゴム状コアヘグラフトされるものである。【0032】こゝに参考のために記載する米国特許第3, 985, 703号は、そのコアが好ましくはブチルアクリレートから作られるが、エチル、イソブチル、2エチルヘキシル又はその他のアルキルアクリレート又はこれらの混合物に基づいてもよい有用なコア、シェル

重合体を記載している。該コア重合体は、随意に、スチレン、ビニールアセテート、メタクリル酸メチル、ブタジエン、イソブレン等の様なその他の重合可能な単量体を20%まで含んでもよい。又、該コア重合体は、エチレングリコール、ジアクリレート、ジメタクリル酸ブチレン、グリコール等の様なほゞ等しい反応性の2つ又はそれ以上の非共役二重結合を有する架橋用単量体を5%まで含んでもよい。又、該コア重合体は、随意に、マレイン酸ジアリル、メタクリル酸アリルのような等しくない反応性の2つ又はそれ以上の非共役二重結合を有したグラフト結合する単量体を5%まで含んでもよい。

【0033】シェル段階は、好ましくはメタクリル酸メチルから重合され、随意に、エチル、ブチル又はこれ等の混合物の様なその他の一層低いメタクリル酸アルキルから重合される。シェル単量体の約40重量%までは、スチレン、ビニールアセテート、塩化ビニール等でもよい。

【0034】付加的な有様のコア、シェルグラフト共重合体は、参考のためにこゝに記載する米国特許第3, 948, 497号、第4, 096, 202号、第4, 034, 013号に記載されている。

【0035】更に他の有用なコア、シェル重合体は、参考のためにこゝに記載する米国特許第4, 304, 709号に記載されるもの、様なMBS重合体である。該MBS重合体は、ポリブタジエン又はポリブタジエン共重合体ゴムの存在においてメタクリル酸メチルを重合することによって作られる。

【0036】種々な有用なコア、シェルグラフト共重合体を記載する他の特許は、米国特許第3, 944, 631号、第4, 306, 040号、第4, 495, 324号であり、これ等の各々は、参考のためにこゝに記載する。

【0037】該コア、シェルグラフト共重合体は、約0から約25重量%まで、好ましくは約10重量%から約20重量%までにおいて本発明で使用され、このとき、該重量%は、成分の合計重量に基づく。

【0038】本発明の成分の付加的な構成要素は、触媒の反応性を促進する他の構成要素を有するか、又は持たない重合触媒である。該触媒は、アクリレート及びメタクリル酸塩の化合物の重合を触発する遊離基生成要素である。該触媒は過酸化物、ヒドロペルオキシド、過エステル、過酸、放射エネルギー、例えば紫外線及び熱である。これ等の触媒の例は、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジキミル、過酸化第三ブチルアセテート、過安息香酸第三ブチル、ジ第三ブチルアゾジソブチロニトリル等である。触媒を生じるこれ等の遊離基は、成分の重量に基づき約0.01重量%から約10重量%までの量で使用される。好ましくは、該触媒は、0.05重量%から約3重量%の量で使用される。過酸化ベンゾイルの様な

或る触媒は、安全及び取扱いの理由のために希釈ないし増量されたペーストとして供給される。この場合に使用される量は、活性成分含有量に帰する。

【0039】触媒の反応性を促進するその他の構成要素は、反応開始剤ないし活性剤と促進剤である。反応開始剤及び活性剤は、第三アミン、アルデヒド、アミン反応生成物とを含む。有用な第三アミンは、N、Nジメチルアニリン、N、Nジメチルトライジン、N、Nジエチルアニリン、N、Nジエチルトライジン、N、Nビス(2ヒドロキシエチル)-2-トライジン等を含む。アルデヒド、アミン反応生成物は、ブチルアルデヒドアニリン及びブチルアルデヒドブチルアミンの反応生成物の様な成分を含む。

【0040】該促進剤は、コバルト、ニッケル、マンガン又は鉄のナフテン酸塩、鋼オクタエート、アセチルアセト酸、鉄ヘキソニート又はプロピオン酸塩のような遷移金属の有機塩である。

【0041】反応開始剤ないし活性剤は、使用されれば、成分の重量に基づき零から1.5重量%までの量で添加される。好適な量は0.1重量%から約5重量%までである。促進剤は約0.5重量%まで、好適な量は約1ppmから約0.5重量%までの量で使用される。

【0042】本発明で使用される発泡剤は、発泡重合体技術において一般に使用される任意の発泡剤である。該発泡剤の例は、2つ又はそれ以上の構成要素が一緒に混合される際の化学的反応又は熱の何れかによって活性化される化学的発泡剤と共に気体及び低沸点液体を含む。

【0043】気体及び低沸点液体の発泡剤の例は、空気と、窒素と、炭酸ガスとフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン及びクロロガスを含む様々なフルオロカーボンと、ベンタンと、ヘキサンと、アセトンと、メチルエチルケトン等とを含む。

【0044】多品発泡剤の例は、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カルシウム+クエン酸、硫酸等の様な金属の炭酸塩及び重炭酸塩+クエン酸、硫酸等の様な金属の炭酸塩及び重炭酸塩+酸である。上述の重合可能な酸、例えばメタクリル酸は、二品発泡剤の酸部分の一部又は絶対でもよい。その他の多量部分発泡剤は、ホウ水素化ナトリウム及び水である。

【0045】発泡剤は、参考のためにこゝに記載する「重合体の科学及び技術の百科事典(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)」、第2巻、第532頁-第565頁、ジョンウイリーアンドサンズ社、1965年に詳細に記載されている。

【0046】該発泡剤は、本発明の単量体、重合体の溶液に混合され、単量体、重合体の溶液中の単量体が重合されるときに活性化される。該活性化は、外部から加えられるか、又は発熱重合反応のいずれかの熱又は減圧に

よって達成されてもよい。好ましくは、活性化は、多品発泡系の構成要素を一体にもたらすことによって達成される。

【0047】本発明で使用される発泡剤の量は、気体を形成する様に分解ないし反応する化学的成分、液体又は気体であるか否かに依存して広く変化する。使用されるべき発泡剤の量は、発泡成分の所望の密度に基づく。該量は、重合反応の際に生じる減少を克服するのに充分な量、即ち、重合前の密度が重合前の密度にほど同一である量から低密度発泡体、即ち、0.25g/cc又はそれ以下の様な低い密度を有する発泡体を生じる量まで変化する。使用されるべき発泡剤の正確な量は、当該技術の熟達者によって容易に決定可能である。

【0048】発泡重合体技術において周知であり既に発泡アクリル成分に有利に使用可能であるその他の有用な添加剤は、凝集剤及び表面活性剤ないし界面活性剤である。これ等の添加剤は、泡の形成の開始と、泡の成長してセル壁及び薄膜を形成する際の泡の安定化に対する場所を提供する。該添加剤の効果的な使用は、セルの形成を促進して最終のセル構造の最終的な寸法、形状及び均等化を改善可能である。

【0049】本発明の成分は、気泡プラスチックないし発泡プラスチック及び発泡エラストマの多くの既存の用途に使用する様に適合されてもよい。しかしながら、特定の用途、性能、物理的な老化、人身の安全性、環境及び経済的利益は、最大の実際的ないし経済的な利点を与え得る用途に影響を及ぼす。多くの場合には、該成分は、現在受入れ可能な製品の無い用途において完全に受入れ可能であることに効用を見出す。一般に、この成分は、半剛性又は可塑性の二部分のポリウレタン、エポキシ又はポリニスチルの樹脂を現在使用する用途に最大の利益を与える。

【0050】ポリウレタン発泡体は、家具のパッド、クッション及び絶縁材料の様な一般的な目的の構造の用途において非常に良好に確立される経済的な材料である。これ等の適用を除外する意図は全く無いが、発泡アクリル成分によって与えられる利益は、最も直接的な利益であり、即ち、

【0051】1) 単独又は組合せで、金属、樹脂及び複合物の様な材料、塗装面、木材及び他の構造又は装飾的な材料に対して耐久的な接着結合を必要とする用途において。アクリルベースの成分は、その優れた接着性能に対して周知であり、通常、清掃又はその他の表面処理を非常に僅かのみ必要とするか又は全く必要としない。非常に清潔で艶々と下塗りされる表面は、ポリウレタンとの耐久的で永続する結合のために必要である。

【0052】2) 熱、紫外線、水分、熱サイクル及び戸外又はその他の使用環境の付加的な形態において長い間さらされる用途に関して、アクリル成分は、これ等に対して優れた抵抗を有することが周知である。

【0053】3) 軽量構造の接着剤、及びシール剤、絶縁用タング被覆、空隙及びシームの充填剤、ガスケット、音、振動及び断熱被覆等の様な(1)、(2)の双方を組み入れる用途において。多くの場合には、ポリウレタン成分は、付着のためのプライマーと、塗布後の保護被覆との双方を必要とする。費用を追加する設計的な手順は、時間が掛って脱りの機会を与える。

【0054】4) 過熱又は燃焼の際の有毒ガス放出を少なくする必要がある用途において。ポリウレタンは、酸化物及びその他の有毒窒素化合物を発生する窒素を含有し、該用途に好適なアクリル成分は、窒素又は炭素、水素及び酸素以外の付加的な元素の多くても痕跡を含有するように調合されてもよい。

【0055】5) 作用領域におけるインシシアートの排除において。

6) 環境へのクロロフルオロカーボンの放出の排除において。

【0056】エポキシド樹脂及び触媒作用によるポリエステル／ステレンの発泡体は、これ等の問題を扱うが、それ等の比較的劣ったセル構造及び物理的特性のために、該発泡体は、ポリウレタンに対して限られた用途を有している。実際上、本発明の成分を別にして、熱可塑性又は熱硬化性の樹脂の如何なる種類もポリウレタンの硬さの範囲、弾性及び全体的に優れた発泡特性を与える。

【0057】上述の利点に組合されるとき、これ等の成分の獨特さ及び有用さは、特に現場での発泡の用途に対して更に一層明らかである。

【0058】特に現場での発泡の用途に対するアクリレート及びメタクリル酸塩の樹脂の他の利点は、取扱い、混合及び適用の場合である。この点では、該発泡成分は、他の材料、特にポリウレタンに優る非発泡アクリル材料の満足のいく利点を与える。

【0059】現場で発泡させるウレタンを適用する最も便利な方法は、クロロフルオロカーボン発泡(又は膨張)剤を通常含む噴射ガス混合物を充填されたニアロゾル缶のような加圧容器から水分で硬化可能なポリウレタン発泡体の前駆物質を分取ることによる。分取された発泡樹脂中の活性イソシアート基と大気中の水分との反応は、発泡体の架橋及び硬化を促進する。しかしながら、この方法は、その幾つかの有用な用途に制限され、環境上望ましくないガスを大気へ放出し、自由なイソシアート単量体の比較的大きい量を収容する方式を必要とする。

【0060】その1つが「水膨張」発泡体を生じるための水を含む二成分混合のポリウレタン発泡前駆物質は、低減される物理的構造及び特性を有する発泡体を屡々作る。その1つがクロロフルオロカーボンのような物理的発泡剤である三成分は、ポリウレタン樹脂が化学反応によって粘度を増大する際に良好な発泡形成のために充分

なセルのガス圧力を与える様に最も屢々同時に混合されねばならない。該二成分を混合する装置は、比較的複雑で高価である。

【0061】更に、高度の成分計量精度は、ポリウレタン樹脂が混合を経て良好な結果を得るのに、正確に平衡される混合比を必要とするために不可欠である。更に、ポリウレタンは、完全に硬化するために長い時間を屢々必要とするか、又はその硬化を完了又は高速変化するために炉内で加熱されねばならない。

【0062】アクリル成分の取扱い、混合及び使用の容易さは、該成分の遊離基の硬化機構による。付加的に重合されるポリウレタンの要件に対照的に、完全な硬化及び完全な物理的特性は、混合の余り厳しくない精度及び強烈さによって得られる。この結果、簡単な計量装置と、簡単な静的混合器とは、発泡アクリル成分を混合して分与するのに使用されてもよい。多成分のポリウレタンは、一般に、高価で複雑な清掃及び保守を必要とする複雑で動的ないし機械的な混合機を必要とする。

【0063】又、アクリル硬化機構は、環境温度において又は冷たい温度でさえも迅速且つ完全に重合又は硬化する様に成分の性能に応答可能である。

【0064】取扱い及び発泡の工程自体に関して、好適なアクリル成分の他の独特な特徴は、少量の水に溶解し時延及び緩和性の該成分の性能である。水は、金属性酸塩、重炭酸塩及び水素化鈉ナトリウムの様な無機ガス前駆物質からの発泡の生成に特に有用である。第1の場合では、水は、ガス発生成分の溶解及び／又は解離の助剤によって炭酸ガスを形成するために金属酸塩又は重炭酸塩の酸分解を扶助する様に思われる。

【0065】第2の場合では、水素化鈉ナトリウムへの水の作用は、水素化鈉ナトリウムを分解して発生する種類として水素ガスを形成する。

【0066】発泡用ガスの発生の促進に加えて、水の溶解融解性は、発泡工程に更に寄与すると思われる。重合体と発泡剤との間の或る程度の融和性がセル及び発泡構造の発達に有利であり、望ましくない大きな泡及び空隙の発達を低減又は排除し得ることは、当該技術で周知である。

【0067】更に、本発明の重合反応は、ガス発生とは別個に生じ、即ち、重合体の如何なる反応物質も発泡工程自体によって消費されない。対照的に、水吹込みポリウレタン発泡体は、炭酸ガスを形成する様に水とイソシアートとの反応によってガスを発生する。これは、比較的高価なイソシアート単量体を消費し、ウレタン発泡体の特性に影響を及ぼし得る。

【0068】重合及び発泡の同時に生じる工程の結果として生じる複雑さは、上記で概略を述べた成分及び工程の変数の判断力を伴う巧妙な操作を必要とする。ポリウレタン発泡成分及び工程の広大な技術において周知の様に、当該技術の熟達者に利用可能である成分及び工程の

度数に極めて広い許容範囲が存在する。同一のことは、本発明の発泡成分に対して真実と思われ、前述の論議又は後続の論議の何れのものもこの点で制限される様に意図されず、本発明の広い範囲内である。

【0069】発泡重合体特性における調査される調合用変数の作用は、下記の説明及び実例によって示される。

【0070】【発泡密度】従来技術で周知のものと同様に本発明で記載される重合発泡体の密度は、単純に又は組合わせて使用される発泡剤の量及び型式の直後の関数である。本発明特に有用な特徴は、比較的低いレベルのガス発生が大抵のアクリレート又はメタクリル酸塩の重合体と、多くのその他のビニール成分とに共通の特性の収縮を克服するのを扶助能なことである。

【0071】例えば、本発明の好適な単量体のメタクリル酸メチルは、重合の際に約14%収縮する。この収縮は、可溶性重合体、充填剤等を添加することによって部

分的に相殺可能であり、収縮の低減は、添加される重合体又は充填剤の量にほど比例する。この問題は、薄い樹脂ペネルがアクリル接着剤で結合されるとときの結合線の「溝」抜けの表示」と、アクリル成分が自動車の車体の修理又はその他の充填の用途に使用されるときの表面凹みと、注型の用途における表面凹み、欠陥及び寸法公差に満たない部品との様な物理的な現象を屢々生じる。

【0072】該成分中のガス発生構成要素の量を注意深く調節することにより、上述の問題を排除する様に該収縮を補償することが可能である。ガス状膨張生成物の量を最小限にすることは、硬化する成分の物理的特性への該生成物の効果を最小限にする。

【0073】表1は、発泡重合体ないし発泡密度の範囲を要約し、各々に対する幾つかの代表的な用途を列挙する。

#### 【0074】発泡アクリル重合体の密度

重合体の密度*	製品の説明	代表的な用途
g/c c 0.7-0.9	収縮補償形の重合体	構造的接着剤 注型 空隙充填
0.6-0.8	高密度発泡体	構造的接着剤 構造的発泡体
0.3-0.6	中間密度発泡体	半構造的接着剤 構造的発泡体
0.3より小	低密度発泡体	接着、充填 絶縁、浮遊材 構造的発泡体

\* 添加充填剤なしの密度

【0075】【重合体の成分及び特性】本発明のアクリル成分の独特な特徴は、調合する構成要素の広い範囲と、その結果生じる物理的特性の範囲である。成分中の弾性重合体又は熱可塑性樹脂及びコア、シェルグラフト重合体の量及び型式を変更することにより、硬化される重合体、従って結果として生じる発泡重合体の特性は、非常に低い弹性率のゴム状製品から高い負荷支持性能を有する剛性又は半剛性の製品まで変化可能である。同様に、附加の重合体の化学的構成における一層微妙な変化は、硬化され発泡重合体の弹性エネルギー又はその欠如の様な特性に更に影響を及ぼし得る。これ等の物理的特性を調節する能力は、接着結合、緩衝ないし衝撃吸収、機械的及び音響的の減衰等の様な動的な機械的負荷を含む用途において重要である。当該技術の発達者に周知の充填剤、可塑剤、架橋剤及びその他の物質の様な附加的な調合用添加剤は、これ等及びその他の特性に更に影響を与えるのに使用されてもよい。

【0076】火災防止用充填剤及び添加剤の添加は、火災の危険に関連する添加、燃焼、火災の広がり、煙の放出及びその他の重要なパラメータに対する種々な程度の

抵抗を有し発泡重合体製品を製造するために有利に使用されてもよい。特定の重合体成分は、特に、著しい量の空素を含有し高密度に有毒な燃焼生成物を生じることが周知であるポリウレタン発泡体に比較して、有毒な副生成物の放出は著しく低減される様に選択されてもよい。

【0077】【粉砕再生材料の混和性と再処理性】発泡アクリル重合体製品の非常に重要な環境上及び経済的な利点は、再処理ないし再生利用の操作での該製品の混和性である。例によって示すため、発泡メタクリル酸塩製品に接着剤で結合された2片の射出成形熱可塑性組立体が通常の「粉砕再生」処理手順によって粉砕されて新しい樹脂ペレットに添加されるとき、結果として生じる部分及び検査試料は、メタクリル酸塩重合体を含まないよう位制御したものとほど同一の特性を示す。

【0078】再生利用ないし再処理の他の形態は、新しい単量体又は新しい単量体中の重合体の溶液中に硬化されるメタクリル酸塩の重合体を再溶解又は再分散することを含む。結果として生じる混合物は、新しい材料から作られるものに外観及び性能において非常に類似した検査試料又は物品を再生する様に触媒作用を受けて重合

されてもよい。

【0079】この容易な再処理性の理由は、緩化される成分が特に添加される架橋用単体量の欠如の際に、性質において主として熱可塑性であることから少なくとも部分的に得られると思われる。

【0080】対照的に、大抵の発泡ポリウレタン分は、エポキシ樹脂ベース材料のように性質において熱硬化性である。該材料の再生利用は、実施可能であれば、同様な物品の再生ではなく製品の粉碎と、二次充填剤又は增量剤としてのその使用とを展々含む。

【0081】本発明の成分は、通常二部分において準備され、このとき、1つの部分は、遊離基触媒を含み、他の部分は、反応開始剤又は活性剤と、使用されば促進剤とを含む。発泡剤は、いずれか又は双方の部分に添加されてもよい。二部分の発泡剤が使用されるとき、各構成要素は、遊離基触媒及び活性剤が添加されるのと同様な態様で別個に添加される。使用的直前に、二部分は、一時に混合され、重合及び発泡が行われる。

【0082】次の実例は、本発明を一層詳細に述べる。含有量は、特別の表示がない限り重量によるものである。

【0083】実例において使用される構成要素は、次の通りである。

MMA-ハイドロキノン反応抑制剤の22-28 ppmを含むメタクリル酸メチル単体量

MAA-ハイドロキノン反応抑制剤の250 ppmを含むメタクリル酸

Kraton D1116-ステレン、ブタジエン分岐共重合体-シエルオイル社

Kraton D1117-ステレン、イソブレン、ステレン ブロック共重合体-シエルオイル社

Paraloid KM753-高いブタジエン含有量を有するメタクリル酸メチル、ブタジエン ステレンのコア、シェル重合体-ロームアンドハース社 (Loehm & Hass)

Paraloid KM330-絶がアクリルコア、シェル重合体-ロームアンドハース社

Hypalon 30-塩素4.3%、重炭1.1%を含むクロロスルホン酸ポリエチレン-デュポン社

Geloy 11020-アクリレートゴムアローピスチレン アクリロニトリルシエルのコア、シェル重合体-ゼネラルエレクトリック社

Hydrin 10×1-2.5×10<sup>5</sup> cpsのブルックフィールド粘度(27°C)と、-25°CのTgと、4000の数平均分子量とを有する液体エビコロヒドリンホモポリマー-B, F, グッドリッヂ社

Vanax 808-ブチルアルデヒド、アニリン縮合製品-R、バンダービルト社 (Vanderbilt Co.)

HET-N, N-ビス(ヒドロキシエチル)-P-トル

## イジン

NQ-1, 4-ナフタトキノン

CHP-クメン-ドロペルオキシド、クメン80重量% BHT-2, 6-ジ、タート、ブチル-P-クレゾール BPO-ペースト-フタル酸ベンジルブチル可塑剤における過酸化ベンゾイル5.5重量%のペースト

ヒュームドシリカ-C, b-O-Si1 M-5 カボット社 (Cabot Corp)

Xenoy 1102-ポリカーボネット/ポリエスチル熱可塑性樹脂-ゼネラルエレクトリック社

DDA-アジン酸ジイソデシル

【0084】実例1-3は、接着結合に有用な発泡メタクリル酸塩の成分を示す。

【0085】[実例1] 単体量中の重合体の溶液は、Kraton D1117の1500部と、メタクリル酸メチルの1500部とを2日間にわたりガラスジャー中に転動することによって準備された。

【0086】メタクリル酸メチルの第2部分は、透明な液体が得られるまで蒸気浴においてパラフィン糊と共に加熱された。このMMA、糊溶液、単体量中の重合体の溶液、HET、NQ、MAAおよび乳酸を収容した樹脂容器へ添加された。この混合物は、高速度分散装置によって均等になるまで混合された。該混合物は、HET-NQ-MAAを含むとされ、次に滑らかで均等なペーストを得るまで再度混合された。該混合物に使用される各構成要素の量は、部分Aとして表2に示す。

【0087】表2の部分Bに就いては、DDA、フュームドシリカ及び炭酸カルシウムの表示される量を高速度分散装置によって混合することで準備された。均等な混合物が得られたとき、BPO-ペーストが添加され、次に水が添加された。混合は、均等なペーストが得られるまで継続された。

【0088】発泡重合体は、Aの7.4部に対するBの1部の重量比で部分A及び部分Bをアルミニウム皿(6cmの直径×14mmの高さ)中に加え、1.5mm×15mm×14cmの木製へらを使用して、手による円形運動で強烈に混合することによって準備された。結果として生じた発泡重合体は、密度を測定する以前に2-3時間にわたり22-2°C(72°F)で硬化するようにされた。発泡体密度は、米国材料試験協会規格ASTMD 792に記載された手順によって実施された。

【0089】発泡樹脂成分の接着特性は、次のように測定された。

【0090】[Xenoy 1102において]完全な混合が得られると直ぐに、発泡可能な成分は、接着剤ビードのいずれかの端部において0.75mmの直径のワイヤシムによってXenoyの15.2mm×10.0mm×3.2mmの片の15.2mmの端縁に巻布された。最初のものと同一の寸法を有するXenoyの第2片

は、1.2. 7 mm × 15.2 mm の重なりを与える様に接着剤上に重ねられ所定の位置で継付けられた。絞り出された部分は、ナイフの刃へらによって除去された。夜通しで22.2°C (72°F) において硬化後、継付け具が除去されて、組立体は、1.2. 7 mm × 25.4 mm × 0.76 mm の接着継手により2.5. 4 mm × 10.0 mm のXenoy の他の片に接着された25.4 mm × 10.0 mm のXenoy の1片からなる検査試料を与える様に切断された。重ね剪断強さは、1.2. 7 mm/分の分離速度においてASTM検査法D1102によって測定された。

【0091】[ボリ塩化ビニル (PVC) において] ASTM D 905による圧縮剪断検査の接着試料は、張出しの約0.635 cmと、張出しの1.9 cmとが組立てられた検査片の上下に生じる様に結合されたPVC の0.635 cm × 2.54 cm × 0.54 cm片と、0.635 cm × 2.54 cm × 0.8 cm片とによって準備された。発泡接着剤成分は、5.08 cm検査片の結合される領域の中心に塗布され、1.27 cm × 0.051 cm のワイヤベースは、該中心に重ねられた。2.54 cm検査片は、組合されて、完全な被覆を保証する様に絶ての側部の周辺から接着剤を絞り出す様に結合領域上を押圧された。該結合部は、夜通し22.2°C (72°F) で硬化された。圧縮剪断結合部は、0.127 cm/分のクロスヘッド速度において検査された。

【表2】

実例	1	2	3
部分A			
成分の部分			
Kraton D1116	0	15.33	14.97
Kraton D1117	45.25	0	0
DDA	0	7.74	0
MMA	46.74	54.41	63.00
Paraloid KM 753	0	14.70	14.36
HET	1.00	1.00	1.00
NQ	0.01	0.01	0.01
MAA	2.50	2.42	2.36
乳酸パラフィン蠟	1.00	1.00	1.00
ブルックフィールド粘度 cps			
1 rpm	656,000	816,000	1,120,000
10 rpm	254,000	244,800	252,000
部分B			
成分の部分			
DDA	4.9	4.9	4.9
ヒュームドシリカ	3.5	3.5	3.5
炭酸カルシウム	22.5	22.5	22.5
BPO-ベースト	2.0	2.0	2.0
H <sub>2</sub> O	5	5	5

【0092】発泡体密度及び接着特性は、表2に示す。

【0093】[実例2] 単體体中の重合体の溶液は、成分を2日間にわたりガラスジャー内で転動することによりKraton D1116の7.50部と、メタクリル酸メチルの2.250部とによって準備された。

【0094】メタクリル酸メチルの第2部分は、透明な液体が得られるまで蒸気浴においてパラフィン蠟と共に加熱された。このMMA、蠟溶液は樹脂容器内のKraton溶液、HET、NQ、MAA、乳酸及びアジピン酸ジイソデシルに添加された。高速攪拌装置による混合が開始され、その混合連続中にParaloid KM 753を添加した。均等な混合が得られたとき、該混合物は22.2°C (72°F) において夜通し平衡するまでにされ、再度混合して滑らかで均等なペーストとした。各構成要素の量は、表2の実例2、部分Aに示す。

【0095】部分Bの構成要素は、実例1に記載されるのと同一の構成要素、量及び手順を使用して準備された。発泡重合体は、実例1に記載された手順を使用して部分Bの1部に部分の7.4部を混合することによって準備された。実例1に記載された様に測定された発泡体密度及び接着特性は、表2に示す。

【0096】[実例3] 実例2に記載されたものと同一の手順を使用して、発泡接着剤が準備され、その構成要素及び特性は、表2に示す。

【0097】

混合比			
部分A:部分B:	7. 4:1	7. 4:1	7. 4:1
発泡体密度	0. 38 g/cc	0. 49 g/cc	0. 55 g/cc
Xenoy 1102			
における重 Kg/cm <sup>2</sup>	40. 78CF	64. 47CF	71. 36CF
ねじ断強さ (psi)	(580CF)	(917CF)	(1015CF)
圧縮剪断 Kg/cm <sup>2</sup>	48. 72CF	72. 77CF	100. 89CF
(psi)	(693CF)	(1035CF)	(1435CF)

#### CF-凝聚破壊

【0098】[実例4] 実例4は、便利な1対1の混合比で使用されてもよい発泡可能なメタクリル酸塩成分を示す。

【0099】[実例4の部分A] 単量体中の重合体の溶液は、Hypalon 30の40部と、メタクリル酸メチルの60部とを2日間にわたってガラスジャー内で転動することによって準備された。メタクリル酸メチルの19. 1部と、メタクリル酸の8. 5部と、BHTの0. 7部と、CHPの0. 7部とは、単量体中の重合体の溶液の58. 4部に添加された。該構成要素は、均等になるまで高速攪拌装置によって共に混合された。その混合維続中にGeloy 1020の5部と、Paraloid KM 753の8部とが添加された。この混合物は、夜通し22. 2°C (72°F)において平衡するまゝにされた後、再度混合して均等なペーストとした。

【0100】[実例4の部分B] メタクリル酸メチルの6. 5、25部と、アセチルアセト酸鉄の0. 00014部と、Vanax 808の6. 74部とは、組合されて均等になるまで高速攪拌装置によって混合された。その混合維続中にGeloy 1020の6. 12部とParaloid KM 753の5. 94部と、Paraloid KM 330の5. 94部とが添加された。混合は、5分間維持された。夜通し22. 2°C (72°F)において平衡した後、混合物は、再度混合して均等なペーストとした。次に、重炭酸ナトリウムの10部は、添加されて完全に分散された。

【0101】発泡重合体は、実例1に記載された手順を使用して部分Bの1部に部分Aの1部を混合することによって準備された。結果として生じた半剛性発泡重合体は、0. 41 g/ccの密度を有していた。

【0102】[実例5] 実例5は、発泡メタクリル酸塩成分に対する発泡剤としての水素化硼素ナトリウムの使用を示す。

【0103】[実例5の部分A] 実例1に記載された様に準備された、メタクリル酸メチル中のKraton D 1117の50. 5%溶液の96. 99部と、HETの1部と、NQの0. 01部と、パラフィン蠅の1部とを、樹脂容器に添加した。該構成要素は、蠅が溶けるまで蒸気浴で加熱した。次に、該内容物は、良好に分散されるまで混合した。22. 2°C (72°F)まで冷却した後、水素化硼素ナトリウムの1部を添加し、均等にな

るまで混合した。

【0104】[実例5の部分B] Hydrin 10×1の30. 2部と、アジピン酸ジイソデシルの30. 12部とを5分間にわたって混合した後、Paraloid KM 753の15. 68部を添加し、高速攪拌装置によって混合した。混合は、混合物が54. 4°C (130°F)の温度に達するまで維持した。夜通しの22. 2°C (72°F)における平衡後、BPOペーストの29部を添加し、均等になるまで混合した。水の5部を添加して均等になるまで混合した。

【0105】部分Aの8. 5部は、実例1に記載された手順を使用して部分Bの1部に混合した。結果として生じた軟質で可撓性の発泡体は0. 31 g/ccの密度を有していた。

【0106】[実例6] 次の実例6は、使い捨て樹脂カートリッジと、静的ないし静止した混合器とを使用する発泡可能なメタクリル酸塩成分の便利な包装及び小分けと、物理的な膨張剤ないし発泡剤としての不活性ガスの使用を示す。

【0107】[実例6の部分A] 実例2に記載されたものと同一の手順を使用して次の成分を有する滑らかなペーストとした。

Kraton D 1116	17. 1部
MMA	58. 2部
HET	1. 0部
NQ	0. 01部
Paraloid KM 753	15. 2部
DDA	8. 5部

【0108】[実例6の部分B] 実例5に記載された手順によって準備されたこの部分は、次の成分を有していた。

Paraloid KM 753	16. 5部
Hydrin 10×1	31. 8部
BPOペースト	20. 0部
DDA	31. 7部

【0109】[発泡準備] 部分Aと、部分Bとを、下記の手順を使用して8. 5:1の重量比で混合した。部分Aと、部分Bとは、リキッドコントロール社 (Liquid Control Co.) によって作られた「スーパーミックス (Supermix)」の10:1の体積比の同心状カートリッジにおける適当な隔室内に噴射

した。24個の要素の内径9.525mm (3/8") の静的混合器をカートリッジに取付け、カートリッジに取付けられた端部から4cmの位置で直径1mmの孔を駆けた。部分Aと、部分Dが6.33Kg/cm<sup>2</sup>から6.68Kg/cm<sup>2</sup> (90psiから95psi)までの圧力を使用してカートリッジから静的混合器を経て小分けする際、空室を7.03Kg/cm<sup>2</sup> (100psi)の圧力で1mmの孔に噴射した。結果として生じた小分けした発泡体は、22.2°C (72°F)において2~3時間にわたり硬化されるまでにした。半剛性発泡樹脂の密度を測定した結果0.53g/ccであった。

【0110】実例7, 8は、本発明の前に準備されて重合された発泡樹脂からの発泡可能なメタクリル酸塩成分の調整を示す。

【0111】【実例7】部分A構成要素は、再生した発泡樹脂を使用して作った。実例1に記載された様に準備された発泡樹脂は、液体窒素中で冷却し、液体窒素中で同様に冷却した0.45Kg (1ボンド) の鋼ハシマーで衝撃を与えた。次に、結果として生じた粗い粉末

【表3】

実例

成分 部分A

成分の部分

Kraton D1117

7

8

Kraton D1116

19.51

0

MMA

0

11.71

粉碎発泡体-実例1

59.50

59.50

粉碎発泡体-実例2

10.73

0

HET

0.98

0.98

NQ

0.01

0.01

乳酸

3.41

3.41

MAA

4.88

4.88

パラフィン類

0.98

0.98

DDA

0

7.80

ブルックフィールド粘度 cps

TBスピンドル

1 rpm

608,000

144,000

10 rpm

227,200

76,800

成分 部分B

DDA

4.9

4.9

フィームドシリカ

3.5

3.5

炭酸カルシウム

22.5

22.5

BPO-ベースト

2.0

2.0

H<sub>2</sub>O

5

5

混合比

部分A:部分B

7.4:1

7.4:1

発泡体密度 g/cc

0.36

0.36

Xenoy 1102に

おける重ね剪断強さ Kg/cm<sup>2</sup>

42.53CF

41.90CF

は、液体窒素中で冷却した乳鉢及び乳棒によって粉碎した。次に、該粉末は、16メッシュ篩によって篩分けた。次に、回収した微粉は、部分Aの調合物において使用した。

【0112】実例1に記載した手順を使用し、部分A構成要素と、部分B構成要素とを、表3に示す成分を備えて準備した。発泡体は、実例1に記載の手順を使用して7.4:1の重量比の部分Aと、部分Bとを混合することによって調整した。実例1に記載した様に測定された発泡体密度及び接着特性は、表3に示した。

【0113】【実例8】実例2に記載した様に作った発泡樹脂を、実例7に記載した手順を使用して微粉に粉碎した。該粉末は、実例2に記載する手順を使用して準備した部分Aの成分の一部として使用した。部分A及び部分Bの成分は、表3に示した。

【0114】発泡樹脂は、実例1に記載した手順を使用して調整し、発泡体密度及び接着特性は、実例1に記載された様に測定した。これ等の特性は、表3に示した。

【0115】

	( p s i )	( 6 0 5 C F )	( 5 9 6 C F )
P V C における	K g / c m <sup>2</sup>	3 5 . 9 3 C F	2 9 . 1 1 7 8 % C F
圧縮剪断強さ	( p s i )	( 5 1 1 C F )	( 4 1 4 ) 2 2 % A F
C F = 粘着破壊			
A F = 接着層破壊			

【0116】実例9は、自動車の車体パネルからの「通り抜けの表示」を排除するための発泡メタクリル酸塩接着剤成分の使用を示す。

【0117】【実例9】表3の接着剤成分は、射出成形の熱可塑性補強部材を対応する外側パネルの上側の内側面へ接着するに使用された。双方の構成要素はXenoxy 1102のポリカーボネート/ポリエチル樹脂から成形された。補強部材と、扉パネルとは、夫々2.7mmと、3.3mmとの断面厚さを有していた。該補強部材は、その全体の長さを支持するために扉パネルの上側弯曲部分に沿って接着される様な形状のものであった。扉パネルの外側面は、自動車用語で「A級」面として周囲の面を構成し、特に、塗装されて塗料焼付けオーブンの温度にさらされるときに微妙ないし微小な表面の欠陥ないし凹凸さえもしない様にしなければならない。接着剤又は樹脂パネルの収縮、2つの構成要素の間の不整合率及び種々な処理操作の際にこれ等の現象を拡大する熱的効果の様な多くの現象は、この複雑で充分に実証される問題に寄与可能である。

【0118】同一の扉パネル及び補強部材の別個の対を、成分9a、9bを夫々使用して接着した。該パネルは、成分9bの自己充足の化学的発泡剤により空隙が噴射されなかったことを除き実例6に記載されたものに類似する「液体制御」のカートリッジから各接着剤を押出すことによって接着した。直径が約6mmの接着剤ピードを、補強部材の全長に沿って塗布した。該補強部材を車体パネルの内側のその意図される位置に押込んだ。接着厚さは、該補強部材内に形成した幾つかの崩形「隔壁材」ないしスペーサーによって制御した。接着剤の硬化の際に所定の位置に部品を保持するために軽い圧力を加えた。

【0119】接着したパネルは、並光光源に対してほど垂直の角度に該パネルを保持して該パネルの表面に平行に体部パネルの長さを下方へ見ることによって「通り抜けの表示」に対して視覚的に点検した。接着線の方向に対して垂直に延びる3.0mm×10mmの寸法を有する幾つかの波状凹みは、成分9aで接着された扉の表面に明らかであった。発泡成分9bで接着された扉の表面には、該欠陥は、明白でなかった。

【0120】【成分9a】成分9aの部分Aは、実例6の部分Aと同一である。部分Bは、実例6の部分Bと同一である。

【0121】【成分9b】部分Aは、高速攪拌装置によって実例6からの部分Aの9.5部中に重炭酸ナトリウムの5部を小分けすることで作った。部分Bは、実例6か

らの部分Bの8.0部に50%マロン酸水溶液の2.0部を均等になるまで混合することによって作った。

【0122】実例10は、有毒な燃焼生成物を最小限にするために炭素、水素及び酸素以外の元素の痕跡量以上を含まずに、燃焼の発生に抵抗する燃焼性添加剤を含む発泡重合体樹脂を有する様に調合した発泡成分を示す。

【0123】【実例10】部分Aは、5.0%Kraton D 11117/MMA溶液の5.6.72部と、1.0%パラフィン蜡/MMA溶液の7.2部と、HETの0.72部と、MMAの3.9部とを高速攪拌装置によって均等になるまで混合することによって調整した。混合を、繰返し、一方、4.5%スルフォン化ナトリウム/デシルベンゼン/水溶液の3.2部と、酸化デカブロモジフェニルの1.3.82部と、酸化アンチモニイの1.4.75部とを添加した。これを均等になるまで混合した。

【0124】部分Bは、DDAの4.9部と、フュームドシリカの5部と、水の5部と、重炭酸ナトリウムの2.2.5部とを高速攪拌装置によって混合して調整した。混合を繰返し、一方BPO-ペーストの2.0部を添加した。これを、均等になるまで混合した。

【0125】発泡重合体は、実例1の手順を使用して部分Bの1部に部分Aの1.0.85部を混合して調整した。発泡重合体の硬化片は、1.0秒間にわたり2.5.4mm(1")ブンゼンバーナーの火炎上で保持した。該火炎を除去すると、燃焼する重合体は、2秒以内に自己消火した。ブンゼンバーナーを、3.0秒間にわたり発泡重合体の下に置いた後に除去した。燃焼する重合体は、2秒以内に再度自己消火した。

【0126】【実例11】実例11は、樹脂を注型ないし液体形成する際に一層効果的にするために重合可能なメタクリル酸塩成分の収縮を低減する様に比較的の少量の発泡剤を使用する技法を示す。例示する成分は、約5.0重量%の重合体を含んでいても、硬化の際に著しい収縮を示した。

【0127】【実例11a】部分Aは、5.0%Kraton D 11117/MMA溶液の9.9部をHETの1部と共にジャーに入れて、均等な溶液が得られるまでジャーを転動して作った。部分A(8.5部)は、BPO-ペーストの0.2部と共にポリエチレンの袋に入れた。捕捉される空気の無い混合された成分を与える様に均等になるまでこれをねねた。該混合物は、0.915g/m<sup>3</sup>の密度を有していた。これは、硬化の際に1.4.1%の収縮を有する1.067g/m<sup>3</sup>の密度を有する非発泡重合体となって硬化した。

【0128】【実例11b】重合体は、実例11aから

の部分Aの8.5部と、水素化鋼素ナトリウムの1.8×10<sup>-4</sup>部と、BPOペーストの0.2部とを樹脂袋に入れて作った。捕捉される空気の無い混合される成分となる様に均等になるまでこの混合物をこねた。該混合物は、硬化して未重合の混合物とは全く同一の密度、即ち0.915g/m<sup>3</sup>であり非常に僅かな収縮を示し0.84g/m<sup>3</sup>の密度を有する発泡重合体となつた。

【0129】本発明の原理と、好適実施例と、作用のモードとは、前述の明細書に記載した。しかしながら、こゝに保護される様に意図される本発明は、開示される特定の形態が制限的であるよりも例示的と見做されるべきであるため、該形態に制限される様に解釈されるべきでない。変更及び変形は、本発明の精神から逸脱することなく当該技術の熟達者によって実施可能である。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年6月17日

#### 【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 約40重量%から約90重量%の単量体と、重合体の約10重量%から約60重量%の重合体との混合物と、触媒を生じる遊離基と、発泡手段とを有し、前記単量体が、エステル基が、1から約1.2までの炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基であるメタクリル酸塩エステル単量体であり、重合体が、該単量体に可溶の熱可塑性重合体であり、前記重量%が、該単量体及び重合体の重量に基づく成分である発泡反応性樹脂成分。

【請求項2】 前記単量体が、少なくとも約50重量%のメタクリル酸メチルである請求項1に記載の成分。

【請求項3】 前記重合体が、エラストマ状重合体である請求項1に記載の成分。

【請求項4】 前記重合体が、溶液の重量に基づき約10重量%から約60重量%までの重合体の単量体中重合体の溶液を形成する様に前記単量体に溶解可能である請求項1に記載の成分。

【請求項5】 前記重合体の約25重量%までが、前記単量体内で膨張するが該単量体に溶解しないコア、シェルグラフト共重合体である請求項1に記載の成分。

【請求項6】 前記発泡手段が、2つ又はそれ以上の構成要素と一緒に混合する際の化学反応又は熱によって活性化される化学的発泡剤、低沸点液体又は気体である請

求項1に記載の成分。

【請求項7】 発泡樹脂成分を調整する方法において、

a) 単量体中の重合体の溶液を形成し、該単量体が、メタクリル酸塩エステルであり、該エステル基が、1から約1.2までの炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基であり、前記重合体が、該単量体に可溶の熱可塑性重合体である。

b) 触媒を生じる遊離基と、発泡手段とを前記単量体中重合体の溶液に添加し、

c) 相伴様に前記単量体を重合して前記樹脂状重合体成分を発泡する様に触媒を生じる該遊離基と、該発泡手段とを活性化する手順を備える方法。

【請求項8】 前記単量体が、少なくとも約50重量%のメタクリル酸メチルである請求項7に記載の方法。

【請求項9】 前記重合体が、エラストマ状重合体である請求項7に記載の方法。

【請求項10】 前記重合体が、単量体及び重合体の約10重量%から約60重量%までの範囲まで前記単量体に可溶である請求項7に記載の方法。

【請求項11】 前記重合体の約25重量%までが、前記単量体中で膨張するが該単量体に溶解しないコア、シェルグラフト共重合体である請求項7に記載の方法。

【請求項12】 前記発泡剤が、減圧によって活性化される請求項7に記載の方法。

【請求項13】 触媒を生じる前記遊離基が、反応開始剤との接触によって活性化される請求項7に記載の方法。

【請求項14】 前記発泡剤が、多重部分発泡剤である請求項7に記載の方法。